

2968959

②

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The aromatic compound with which it is the surface treatment metal plate with which the surface treatment coat is formed in the metal plate or the plating metal plate, and said surface treatment coat consists of a gallic acid and/or a tannic acid, While it is organic and the inorganic compound coat in which it has Si system inorganic compound and a silane coupling agent as a constituent, and Cr is not contained substantially and the amount of Si in a coat is 20 - 850 mg/m² The surface treatment metal plate characterized by weight ratios with the sum total of the weight of the silane coupling agent in a coat and Si in an aromatic compound and Si system inorganic compound being 0.2-2.

[Claim 2] The surface treatment metal plate according to claim 1 whose weight ratios with Si in the aromatic compound in a coat and Si system inorganic compound are 0.1-6 in the value (weight ratio) of (an aromatic compound/Si). [Claim 3] The surface treatment metal plate according to claim 2 whose above-mentioned Si system inorganic compound is a silica.

[Claim 4] The surface treatment metal plate according to claim 3 whose above-mentioned silica is colloidal silica. [Claim 5] The surface treatment metal plate according to claim 1 to 4 whose coating weight of the above-mentioned surface treatment coat is 0.05 - 2.0 g/m².

[Claim 6] The surface treatment metal plate according to claim 1 to 5 which is that by which the coat of further others is formed on the above-mentioned surface treatment coat.

[Claim 7] The manufacture approach of the surface treatment metal plate characterized by forming a surface treatment coat by being the approach of manufacturing a surface treatment metal plate according to claim 1 to 6, applying directly the aqueous processing solution which contains the aromatic compound which consists of a gallic acid and/or a tannic acid, Si system inorganic compound, and a silane coupling agent, without performing chromate treatment to a metal plate or a plating metal plate, and drying, without rinsing.

[Claim 8] The manufacture approach of the surface treatment metal plate according to claim 7 which is what dries below 200 degrees C, using colloidal silica as the above-mentioned Si system inorganic compound.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

第2968959号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月2日

(24) 登録日 平成11年(1999)8月20日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

C 2 3 C 30/00

B 0 5 D 7/14

C 2 3 C 26/00

28/00

F I

C 2 3 C 30/00

B 0 5 D 7/14

C 2 3 C 26/00

28/00

C

Z

L

B

請求項の数8(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-209972

(22) 出願日 平成10年(1998)7月24日

審査請求日 平成10年(1998)7月24日

(73) 特許権者 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 中元 忠繁

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社
神戸製鋼所 加古川製鉄所内

(72) 発明者 梶田 富男

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社
神戸製鋼所 加古川製鉄所内

(72) 発明者 木原 敦史

兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社
神戸製鋼所 加古川製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外1名)

審査官 川端 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理金属板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板またはめっき金属板に表面処理皮膜が形成されている表面処理金属板であって、前記表面処理皮膜が、没食子酸および/またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤とを構成成分として有し、Crが実質的に含まれていない有機・無機複合皮膜であり、皮膜中のSi量が $20 \sim 850 \text{ mg/m}^2$ であると共に、皮膜中のシランカップリング剤の重量と、芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiとの合計との重量比が $0.2 \sim 2$ であることを特徴とする表面処理金属板。

【請求項2】 皮膜中の芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiとの重量比が、(芳香族化合物/Si)の値(重量比)で、 $0.1 \sim 6$ である請求項1に記載の表面処理金属板。

【請求項3】 上記Si系無機化合物がシリカである請求項2に記載の表面処理金属板。

【請求項4】 上記シリカがコロイダルシリカである請求項3に記載の表面処理金属板。

【請求項5】 上記表面処理皮膜の付着量が $0.05 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である請求項1～4のいずれかに記載の表面処理金属板。

【請求項6】 上記表面処理皮膜の上に、さらに他の皮膜が形成されているものである請求項1～5のいずれかに記載の表面処理金属板。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の表面処理金属板を製造する方法であって、金属板またはめっき金属板に、クロメート処理を施すことなく、没食子酸および/またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤とを含有する水

性処理溶液を直接塗布し、水洗を行わずに乾燥することにより、表面処理皮膜を形成することを特徴とする表面処理金属板の製造方法。

【請求項8】 上記Si系無機化合物としてコロイダルシリカを用い、200℃以下で乾燥を行うものである請求項7に記載の表面処理金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロメート処理を施さなくても良好な耐食性を示す皮膜が形成された表面処理金属板に関し、さらに詳しくは、耐食性と共に、導電性、塗装性（塗膜密着性）等においても優れた特性を示す表面処理金属板およびその製造方法に関するものである。本発明の表面処理金属板は、家庭用電気製品や建材、自動車部品等の分野に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】家庭用電気製品の部品に用いられる材料としては、電気Znめっき鋼板や溶融Znめっき鋼板等のZn系めっき鋼板や、より一層の耐食性及び塗料を塗布した場合の塗膜の密着性（以下「塗装性」という）の向上を目的として、Znめっき鋼板上にクロメート処理やりん酸塩処理等の化成処理を施した表面処理鋼板が多く用いられている。

【0003】しかしながら、クロメート処理に用いられる処理液中にはCrなどの有毒金属およびイオンが含まれており、無害化対策を行っていても、地下水や土壤を汚染する可能性が皆無ではないという問題があった。

【0004】こういった観点から、クロメート処理以外の表面処理法が提案されている。例えば、特公昭53-47774号には、正リン酸、アルミ系ゾル、金属系ヒドロゾルを含む処理液で処理する方法が、特公昭58-31390号には、水ガラスやケイ酸ソーダとピラゾールを含む処理液で処理する方法が、また特開平4-293789号にはシリケートコーティングを行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法で形成された皮膜は、耐食性が不充分であったり、塗装性が悪いなどの問題があり、さらなる改善が囑望されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、クロメート処理を行わないことを大前提としてこのクロメート処理に代替可能な表面処理方法を確立して、耐食性、導電性、塗装性等の各種特性に優れた皮膜を有する表面処理金属板およびその製造方法を提供することを課題として掲げた。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、金属板またはめっき金属板に表面処理皮膜が形成されている表面処理金属板であって、前記表面処理皮膜が、没食子酸および／またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤とを構成成

分として有し、Crが実質的に含まれていない有機・無機複合皮膜であり、皮膜中のSi量が20～850mg/m²であると共に、皮膜中のシランカップリング剤の重量と、芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiとの合計との重量比が0.2～2であるところに要旨を有する。

【0007】皮膜中の芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiとの重量比が、（芳香族化合物/Si）の値（重量比）で、0.1～6であること、Si系無機化合物がシリカ、特にコロイダルシリカであること、表面処理皮膜の付着量を0.05～2.0g/m²とすることは、表面処理金属板の耐食性や他の皮膜特性を良好にする点で好ましい実施態様である。

【0008】上記表面処理皮膜の上に、さらに有機樹脂、皮膜、有機・無機複合皮膜、無機系皮膜、電着塗装膜等の他の皮膜が形成されていてもよく、このような表面処理金属板も本発明に含まれる。

【0009】本発明の表面処理金属板の製造方法は、金属板またはめっき金属板に、クロメート処理を施すことなく、没食子酸および／またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤とを含有する水性処理溶液を直接塗布し、水洗を行わずに乾燥することにより、表面処理皮膜を形成するところに要旨を有する。Si系無機化合物としてはコロイダルシリカを用いることが好ましい。また、耐食性を良好にするためには、200℃以下で乾燥を行うことが推奨される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の表面処理金属板にはクロメート処理膜は形成されていないが、クロメート処理金属板と同等以上の耐食性を示すものである。また、薄膜で耐食性を示すので導電性を損なうことがなく、電着塗装用の下塗り金属板としても利用できる。以下、詳細に説明する。

【0011】まず本発明の表面処理皮膜が形成される金属板またはめっき金属板とは、特に限定されず、鋼板、ステンレス鋼板、アルミ板、アルミ合金板、チタン板等の金属板、あるいはこれらに単一金属または各種合金のめっきを施したものをを用いることができる。耐食性の観点からはめっき金属板を用いる方が好ましく、Znめっき鋼板やZn合金めっき鋼板が汎用されているので、これらを用いるとよい。もちろんめっき方法は特に限定されない。

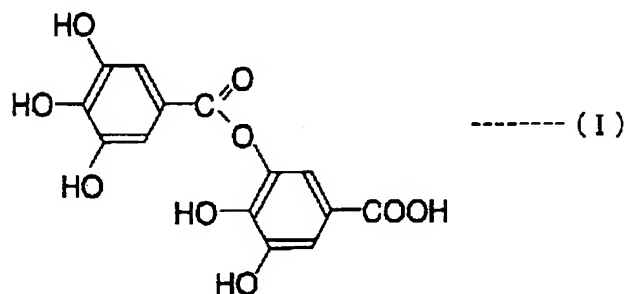
【0012】本発明の表面処理金属板に形成される表面処理皮膜は、没食子酸および／またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤を構成成分として有する有機・無機複合皮膜である。没食子酸および／またはタンニン酸は、1分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基とを有する芳香族化合物であり、i-水酸基あるいはカルボキシ

ル基が金属原子と化学的に結合する、イ・水酸基とカルボキシル基がエステル化して異分子間縮合反応を起こす、イ・溶出した金属原子を介してキレート結合によって異分子同士が連結する、イ・縮合反応またはキレート結合によって連結された分子鎖は、芳香環を有しているため剛性が付与され、硬い皮膜を形成する、イ・水酸基がシリカ（あるいはシランカップリング剤）と加水分解縮重合反応し、造膜性向上に寄与する、といった作用が組み合わされて、耐食性や金属層（金属板自体やめっき層）との密着性に優れた皮膜を形成することができる。本発明の表面処理皮膜は、イ・～イ・の作用により形成されるため、上記芳香族化合物が様々な結合形態を採って皮膜中に存在しているものである。

【0013】没食子酸、タンニン酸は、ポリフェノール化合物とも言うことができるが、具体的には、下記式で表される。なお、(I)式がタンニン酸、(II)式が没食子酸である。

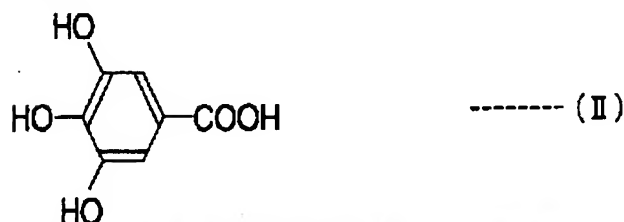
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



【0016】本発明の表面処理皮膜は、Si系無機化合物に由来する構成成分も必須成分である。Siは、皮膜中で、吸着水やシラノール基としての-OHを有し、かつ、ある程度移動可能な状態で存在しているものと、4個の酸素原子と共有結合して完全にガラス状で移動不可能な状態で存在しているものとがあり、皮膜に疵が入ったときに、移動可能なSiが疵部に移動して皮膜の修復を行い、疵の広がりを防御するために、耐食性が発揮されるのではないかと考えられる。この観点から、Siとしては、吸着水やOH基を有するシリカを皮膜中に存在させることが好ましく、完全結晶化したSiO₂を用いることは好ましくない。処理液としての使いやすさからは、Si系無機化合物のうち、いわゆるコロイダルシリカが好適に用いられるが、その他のシリカも使用可能である。

【0017】皮膜中のSi量は、20～850mg/m² でなければならない。皮膜の厚みよりも、自己修復作用を有するSiがどれだけ皮膜に含まれているかが、耐食性に影響を及ぼすため、単位面積当たりのSi量で規定の方が実際のだからである。Si量が少ないと耐食性が発現しない。また、他の皮膜との密着性（塗着性）悪化するため好ましくない。Si量が多くなると、造膜性の悪化に伴い耐食性が次第に低下する。また、導電性、塗着性も低下するため好ましくない。なお、皮膜付着量が厚すぎると導電性が低下するため、2.0g/m² 以下とすることが好ましい。

【0018】前記芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiは、（芳香族化合物/Si）の値（重量比）で、0.1～6となるように使用することが好ましい。（芳香族化合物/コロイダルシリカ）であれば、0.05～3.0が好ましい範囲である。この範囲をはずれると、耐食性が悪くなる。

【0019】本発明の金属板には、クロメート処理を行わないため、Crが表面処理皮膜に含まれてくるはずがないが、金属板中またはめっき層中に不可避不純物として含まれていたCrが表面処理皮膜中に移動してくる可能性があるため、このような場合に皮膜からCrが検出されたとしても、本発明の範囲からはずれるものではない。「実質的にCrが含まれていない」とはこの意味である。

【0020】皮膜中のSi、Cr等の定量分析法は、特に限定されないが、例えば、蛍光X線分析法を用いることができる。このとき、表面処理皮膜が付いたままの表面処理金属板試料について各元素の定量分析を行うと共に、この試料を濃塩酸（例えば、50%水溶液）に浸漬して金属板から皮膜を溶解剥離させて得られる金属板のみについても定量分析を行い、両者の差から、皮膜中の元素の量を割り出すことが必要である。めっき金属板の場合は、塩酸の濃度や浸漬時間を調整して剥離する部分を変えることにより、表面処理皮膜とめっき層と金属板の各部分における定量が可能である。蛍光X線分析には、例えば、島津製作所製のMULTI-CHANNEL X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER「MF X-2100」を用いることができ、測定誤差±3mg/m² レベルで定量分析を行うことができる。

【0021】表面処理皮膜は、前記芳香族化合物とSi系無機化合物のみで形成することもできるが、造膜性や耐食性、あるいは必要により表面処理皮膜の上に形成される他の層との密着性を考慮すると、シランカップリング剤が必要である。芳香族化合物とSi系無機化合物が、シランカップリング剤を介しても結合することとなり、一層緻密で耐食性に優れた皮膜を形成するからである。シランカップリング剤が金属板あるいはめっき層に対して結合することにより、密着性の向上効果も発揮する。

【0022】本発明に用いられるシランカップリング剤は、特に限定されず、いずれも使用できる。ただし、シランカップリング剤は加水分解をしてシラノール基を生成する際に、アルコールが生成して、造膜性に悪影響を及ぼすことがあるので、シランカップリング剤中のアルコキシ基がメトキシ基やエトキシ基であるものを選択することが好ましい。加水分解後にメタノール・エタノール等の低沸点のアルコールが生成して、アルコールの揮散を速やかに行えるからである。また、水溶液中での分散性や相溶性等の観点からは、エポキシ基やアミノ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。好ましいシランカップリング剤の具体例として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0023】シランカップリング剤の皮膜中での量は、シランカップリング剤と、芳香族化合物とSi系無機化合物中のSiとの合計との重量比、すなわち〔シランカップリング剤/(芳香族化合物+Si)〕で、0.2~2が好ましい。〔シランカップリング剤/(芳香族化合物+コロイダルシリカ)〕であれば、0.1~1.0が好ましい範囲である。シランカップリング剤が少なすぎると、添加効果が発現しない。しかし、シランカップリング剤が多すぎると、Si系無機化合物とシランカップリング剤との加水分解反応の急激な進行によって、処理液の安定性が低下して、処理液の塗布作業ができなくなる。なお、本発明では、皮膜中のSiとしてシランカップリング剤に由来するSiもカウントするものとする。従って、シランカップリング剤が多すぎると、前記したSi量の最適範囲にするために必要なSi系無機化合物の量が減少してしまうので、耐食性が低下することがあるため好ましくない。

【0024】本発明の表面処理金属板は、これまで説明した表面処理皮膜の上に、さらに他の皮膜が形成されていてもよい。他の皮膜としては、有機樹脂皮膜、有機・無機複合皮膜、無機系皮膜、電着塗膜等の皮膜が挙げられ、用途に応じて適宜選択するとよい。これらの皮膜形成によって、さらに耐食性が向上し、耐指紋性や塗装性等の皮膜特性も付与することができる。

【0025】有機樹脂皮膜とは、ウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリエステルあるいはこれらの共重合体や変成物等、塗料用として公知の樹脂に、必要に応じてコロイダルシリカや固体潤滑剤、架橋剤等を組み合わせて形成される皮膜である。

【0026】有機・無機複合皮膜とは、上記有機樹脂と、ケイ酸ナトリウム等の水ガラス形成成分とを組み合

わせて形成される皮膜が、代表として挙げられ、無機皮膜とは、水ガラス皮膜や、リチウムシリケートから形成される皮膜が代表例として挙げられる。

【0027】本発明の表面処理皮膜は、薄膜でも良好な耐食性を示すので、有機樹脂皮膜を形成するときのように導電性が損なわれないため、この表面処理皮膜金属板を用いて電着塗装を行うこともできる。電着塗膜は、公知の方法で公知の電着塗料を用いて行えばよい。

【0028】本発明の表面処理金属板は、金属板またはめっき金属板に、クロメート処理を施すことなく、没食子酸および/またはタンニン酸からなる芳香族化合物と、Si系無機化合物と、シランカップリング剤とを含む水性処理溶液を直接塗布し、水洗を行わずに乾燥して、表面処理皮膜を形成することによって製造することができる。

【0029】塗布工程では、200℃以下で乾燥を行うことが好ましい。乾燥温度が200℃を超えると、4個の酸素原子と共有結合して完全にガラス状で移動不可能な状態で存在しているSiが増えて、移動可能な状態で存在しているSiが減少し、皮膜の自己修復作用が発現しなくなることが見出されたからである。この意味で、150℃以下とすることがさらに好ましい。Si系無機化合物としては、コロイダルシリカを用いることが、耐食性に優れた皮膜を形成し、処理液作成が容易で、塗布作業性に優れる点で、好ましい。

【0030】乾燥前には水洗工程は必要ない。芳香族化合物が皮膜中に単独で残存する可能性が少なく、またたとえ残存していても、耐食性に悪影響を与えないからである。なお、処理液の塗布方法は限定されるものではなく、ロールコーター法、ナイフコーター法、スプレー法等の公知の塗布方法の中から任意に選択すればよい。

【0031】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することはすべて本願発明に含まれる。

【0032】〔試験方法〕下記実施例で用いた試験方法は下記の通りである。

【0033】(1) 耐食性

イ・平板-1

裏側とエッジをシールした平板の供試材について、JIS Z 2371に規定された塩水噴霧試験を実施し、48時間後の白錆の発生率で耐食性を評価した。評価基準を以下に示す。

◎：白錆なし

○：白錆発生面積5%未満

△：白錆発生面積5%以上25%未満

×：白錆発生面積25%以上

【0034】イ・平板-2

平板-1と同様にして塩水噴霧試験を実施したときの1

68時間後の白錆の発生率で耐食性を評価した。評価基準も平板-1と同じである。

【0035】イ・クロスカット-1

裏側とエッジをシールした平板の供試材について、カッターナイフでクロスカットを入れ、平板-1と同様にして塩水噴霧試験を実施し、24時間後の白錆の発生率で耐食性を評価した。評価基準を以下に示す。

◎：白錆なし

○：白錆発生面積5%未満

△：白錆発生面積5%以上25%未満

×：全面に白錆発生

【0036】イ・クロスカット-2

クロスカット-1と同様にして塩水噴霧試験を実施したときの72時間後の白錆の発生率で耐食性を評価した。評価基準もクロスカット-1と同じである。

【0037】(2) 導電性

三菱化学社製の表面抵抗計ロレスターMPを用いて供試材の表面抵抗値を測定し、下記基準で評価した。

◎：表面抵抗値0.5Ω未満

○：表面抵抗値0.5Ω以上1.0Ω未満

△：表面抵抗値1.0Ω以上2.0Ω未満

×：表面抵抗値2.0Ω以上

【0038】(3) 塗装性

供試材にメラミン塗装を実施して、塗膜密着性を基盤目テストで評価した。メラミン塗装は、アミラック1000（関西ペイント社製）を用い、膜厚 $20 \pm 1 \mu\text{m}$ となるようにスプレー塗布した後、130℃で20分間焼きつけることにより行った。

◎：剥がれなし

○：塗膜残存率90~100%

△：塗膜残存率80%以上90%未満

×：塗膜残存率80%未満

【0039】実施例1

表1に示すように処理液中のコロイダルシリカ量を変化させて、皮膜中のSi量を変化させた表面処理鋼板を製造した。芳香族化合物としてはタンニン酸を用いた。金属板は、クロメート処理を施していない電気Znめっき鋼板（Zn付着量 20 g/m^2 、板厚0.8mm）を用いた。この金属板の片面（または両面）に、表面処理液（組成は後述）を皮膜付着量として 0.5 g/m^2 となるように絞りロールで塗布し、板温120℃で乾燥させて供試材（1層タイプ）とした。なお、表1のNo. 11は、クロメート処理（Cr付着量 20 g/m^2 ）を施し、本発明の表面処理を施していない電気Znめっき鋼板の例であり、表1のNo. 12は、クロメート処理も本発明の表面処理も施していない電気Znめっき鋼板に、ウレタン樹脂皮膜を付着量 1 g/m^2 で形成した例である。

【0040】〔処理液組成〕

・コロイダルシリカ：表1に示したSi付着量となるように調整（Siには、シランカップリング剤中のものも含まれる。）

・タンニン酸とコロイダルシリカ（固形分）は、タンニン酸/コロイダルシリカが重量比で1.0となるように調製（なお、Si付着量は、処理皮膜の厚さでコントロールしているので、タンニン酸とコロイダルシリカの比および下記カップリング剤との比は一定となる。）

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：シランカップリング剤/（タンニン酸/コロイダルシリカ）が重量比で0.3となるように調製

【0041】

【表1】

No.	皮膜中のSi量 (mg/m ²)	耐食性		導電性	塗装性	
		平板-1	クロスカット-1			
本発明例	1	20	○	○	◎	○
	2	50	◎	○	◎	○
	3	100	◎	◎	◎	◎
	4	250	◎	◎	◎	◎
	5	350	◎	◎	◎	◎
	6	550	◎	○	○	○
	7	850	○	○	△	△
参考例	8	15	×	×	◎	×
	9	900	△	×	×	×
	10	1000	×	×	×	×
	11	クロメート処理材	○	×	◎	△
	12	クロメートなし*	○	×	×	△

*：クロメート処理を行わず、直接電気Znめっき鋼板にウレタン樹脂皮膜を付着量 1 g/m^2 で形成した。

【0042】表1から、皮膜中のSi量が20～850 g/m²の本発明例No. 1～7は、耐食性、導電性、塗装性が優れている。特に、Si量が100～350 g/m²の本発明例No. 3～5は、各特性が極めて優れていた。一方、Si量が少ないNo. 8は、耐食性と塗装性が劣り、Si量が多過ぎるNo. 9、10は、全体的に特性が悪かった。No. 11のクロメート処理材やNo. 12の樹脂皮膜材は、クロスカット-1の耐食性試験結果が本発明例よりも劣っていることがわかった。

【0043】実施例2

次に、タンニン酸とSiの量比（コロイダルシリカ量）について検討した。皮膜（付着量0.5 g/m²）中のSi量が250 mg/m²（一定）となるように調製し、タンニン酸とコロイダルシリカ（固形分）比を表2に示すように変化させた以外は、実施例1と同様にして供試材を作成し、特性評価を行った。結果を表2に示した。

【0044】

【表2】

No.	タンニン酸/コロイダルシリカ(重量比)	耐食性		導電性	塗装性
		平板-1	クロスカット-1		
本発明例	13	0.05	○	○	△
	14	0.10	◎	○	○
	15	0.50	◎	◎	◎
	16	1.00	◎	◎	◎
	17	1.50	◎	◎	◎
	18	2.00	◎	○	◎
	19	3.00	○	△	○
参考例	20	0.01	×	×	×
	21	3.20	×	△	◎
	22	4.00	×	×	△
	11	クロメート処理材	○	×	◎
	12	クロメートなし*	○	×	△

*:クロメート処理を行わず、直接電気Znめっき鋼板にウレタン樹脂皮膜を付着量1g/m²で形成した。

【0045】表2から、（タンニン酸/コロイダルシリカ）が小さ過ぎる（No. 20）と、すべての特性に劣り、多くなると（No. 21、22）、導電性以外の特性が劣っていく傾向にあることがわかる。（タンニン酸/コロイダルシリカ）の最も好ましい範囲は0.15～0.6であった。

【0046】実施例3

次に、シランカップリング剤の種類と（タンニン酸+コロイダルシリカ）との量比について検討した。皮膜（付

着量0.5 g/m²）中のSi量が250 mg/m²（一定）となるように調製し、タンニン酸とコロイダルシリカの比を1.0で一定とし、シランカップリング剤の種類およびシランカップリング剤と（タンニン酸+コロイダルシリカ）の量比を表3に示すように変化させた以外は、実施例1と同様にして供試材を作成し、特性評価を行った。結果を表3に示した。

【0047】

【表3】

No.	シランカップリング剤		耐食性		導電性	塗装性
	種類	重量比	平板-1	クロスカット-1		
本発明例	23	a	0.1	◎	◎	○
	24	a	0.15	◎	◎	○
	25	a	0.3	◎	◎	◎
	26	a	0.4	◎	◎	◎
	27	a	0.6	◎	◎	◎
	28	a	0.8	◎	○	◎
	29	a	1.0	○	○	◎
	30	b	0.4	◎	◎	◎
	31	c	0.4	◎	◎	◎
	32	d	0.4	◎	◎	◎
	33	無添加	0	×	×	◎
参考例	34	a	0.05	×	×	◎
	35	a	1.1	○	○	◎
	36	a	2.0	ゲル化	—	—
	11	クロメート処理材	○	×	◎	△
	12	クロメートなし*	○	×	△	△

表中のシランカップリング剤の種類

a: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

b: γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

c: β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

d: γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

*: クロメート処理を行わず、直接電気Znめっき鋼板にウレタン樹脂皮膜を付着量 $1\text{g}/\text{m}^2$ で形成した。

【0048】表3から、どのシランカップリング剤を用いても、シランカップリング剤と（タンニン酸+コロイダルシリカ）が0.1～1.0（特に、0.15～0.6）の範囲では良好な特性を示すことがわかった。また、シランカップリング剤の量が多くなると耐食性が若干低下する傾向を示した。少ないと、耐食性が発現しない。なお、シランカップリング剤の含有量が多過ぎるNo.36は、処理液調製中にゲル化してしまい、供試材の作成を断念した。

【0049】実施例4

次に、皮膜付着量について検討した。この場合は、皮膜中のSi量を $250\text{mg}/\text{m}^2$ （一定）とし、タンニン酸とコロイダルシリカの比を1.0で一定とし、シランカップリング剤の種類およびシランカップリング剤と（タンニン酸+コロイダルシリカ）の量比を0.3と一定とし、皮膜付着量のみ表4に示したように変化させた以外は、実施例1と同様にして供試材を作成し、特性評価を行った。結果を表4に示した。

【0050】

【表4】

		No.	皮膜付着量 (g/m ²)	耐食性		導電性	差装性
				平板-1	クロスカット-1		
本発明例	37	0.05	○	△	◎	○	
	38	0.15	○	○	◎	○	
	39	0.25	◎	◎	◎	◎	
	40	0.55	◎	◎	◎	◎	
	41	0.75	◎	◎	◎	◎	
	42	1.00	◎	◎	○	◎	
	43	1.50	◎	◎	○	◎	
	44	2.00	○	○	△	○	
参考例	45	0.02	×	×	◎	×	
	46	2.50	△	△	×	△	
	47	3.00	×	×	×	×	
	11	クロメート処理材	○	×	◎	△	
	12	クロメートなし*	○	×	△	△	

*:クロメート処理を行わず、直接電気Znめっき鋼板にウレタン樹脂皮膜を付着量1g/m²で形成した。

【0051】皮膜付着量が少ないと、クロスカット-1の試験結果と塗装性が低下し、付着量が多くなると全体的に特性が低下することがわかる。最も好ましい付着量は、0.15～0.75g/m²であった。

【0052】実施例5
次に、乾燥温度について検討した。皮膜（付着量0.5g/m²）中のSi量を250mg/m²（一定）とし、タンニン酸とコロイダルシリカの比を1.0で一定

とし、シランカップリング剤の種類およびシランカップリング剤と（タンニン酸+コロイダルシリカ）の量比を0.3と一定とし、乾燥温度のみ表5に示したように変化させた以外は、実施例1と同様にして供試材を作成し、特性評価を行った。結果を表5に示した。

【0053】

【表5】

No.	乾燥温度 (℃)	耐食性		導電性	塗装性	
		平板-1	クロスカット-1			
本発明例	48	80	○	○	◎	○
	49	100	◎	◎	◎	◎
	50	150	◎	◎	◎	◎
	51	180	◎	◎	◎	◎
	52	200	◎	○	◎	○
参考例	53	220	◎	×	◎	×
	54	250	×	×	◎	×

【0054】表5から、乾燥温度が200℃を超えて乾燥温度が高くなっていくと、耐食性と塗装性が悪化する傾向にあることがわかった。

【0055】実施例6
次に、表面処理皮膜の上に他の層を形成する検討を行った。表面処理皮膜（付着量0.5g/m²）中のSi量を250mg/m²（一定）とし、タンニン酸とコロイダルシリカの比を1.0で一定とし、シランカップリング剤と（タンニン酸+コロイダルシリカ）の量比を0.3と一定とした以外は、実施例1と同様にし、さらに、表6に示した種類および付着量で上層を形成し、特性を

評価した。なお、参考例はクロメート処理を施した上に各種上層を形成した例である。

【0056】〔上層の組成〕

・有機系樹脂層には、コロイダルシリカをSiO₂として10重量%添加した。

・無機系塗膜層には、シランカップリング剤（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）とウレタン樹脂を3重量%ずつ添加した。

【0057】

【表6】

No.	上層の 処理の種類	上層の皮膜付着量 (g/m^2)	耐食性		導電性	塗装性
			平板-2	クロスカット-2		
本 発 明 例	55 ウレタン樹脂	0.4	◎	◎	◎	◎
	56 ウレタン樹脂	0.7	◎	◎	○	◎
	57 ウレタン樹脂	1.0	◎	◎	△	◎
	58 アクリル樹脂	0.5	◎	○	○	◎
	59 エポキシ樹脂	0.5	◎	○	○	○
	60 ポリオレフィン樹脂	0.5	◎	○	○	◎
	61 無機系ケイ酸ナトリウム	0.2	○	△	◎	△
	62 無機系ケイ酸ナトリウム	0.5	◎	○	◎	○
	63 無機系リチウムシリケート	0.5	◎	○	◎	○
参 考 例	64 ウレタン樹脂	0.5*	○	△	○	○
	65 アクリル樹脂	0.5*	○	△	○	○
	66 無機系ケイ酸ナトリウム	0.5*	○	△	◎	△
	67 無機系リチウムシリケート	0.5*	○	△	◎	△

*: 参考例No. 64~67は、下層に反応型クロメート処理(Cr付着量: $20\text{mg}/\text{m}^2$)を施した例である。

【0058】表6から、ウレタン樹脂付着量が0.4~ $1.0\text{g}/\text{m}^2$ と多くなるにつれて(No. 55~57)、導電性が若干劣る傾向にあるが、その他の特性は良好であることがわかる。無機系皮膜を上層に形成した場合は、 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ (No. 59)では、皮膜が薄いため耐食性や塗装性が若干劣っていたが、その他の例は、良好な特性を示した。参考例はクロメート処理を施しているが、耐食性(クロスカット-2)は、本発明例よりも劣るものであった。

【0059】

【発明の効果】本発明の表面処理金属板は、自己修復作用を有する有機・無機複合皮膜が形成されているので、クロメート処理を行わなくても良好な耐食性を示すとともに、導電性、塗装性等の特性にも優れている。クロメ

ート処理を行う必要性がなくなり、環境保護の点で有用である。

【要約】

【課題】クロメート処理を行わずに、耐食性に優れた表面処理金属板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】金属板またはめっき金属板に表面処理皮膜が形成されている表面処理金属板であって、前記表面処理皮膜が、1分子中に2個以上の水酸基と1個以上のカルボキシル基を有する芳香族化合物またはその誘導体成分と、Si系無機化合物に由来する構成成分とを有する有機・無機複合皮膜であり、皮膜中のSi量が $20\sim 850\text{mg}/\text{m}^2$ であると共に、Crは実質的に含まれていない表面処理金属板である。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭51-71233 (JP, A)
特開 昭58-197284 (JP, A)
特開 昭59-116381 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁶, DB名)
C23C 30/00